

На правах рукописи

Сенников Михаил Юрьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА
И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ Mo, W и V**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2007

Работа выполнена на кафедре физической химии и в Отделе химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”

Научный руководитель: доктор химических наук,
с.н.с. Остроушко Александр Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Суворова Анна Исааковна
ГОУ ВПО “Уральский государственный
университет им. А.М. Горького”

доктор химических наук
Красильников Владимир Николаевич
институт химии твердого тела УрО РАН

Ведущее учреждение: ГОУ ВПО “Уральский государственный
технический университет”

Защита состоится 8 ноября 2007г. в 13 часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук и кандидата физико-математических наук при ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького” (620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”.

Автореферат разослан «___» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Комплексы синтетических высокомолекулярных соединений с различными низкомолекулярными веществами обладают уникальным сочетанием свойств. Они используются в качестве прекурсоров при синтезе сложных оксидов, катализаторов тонкого органического и биохимического синтеза, сенсорных материалов. Также, модифицированные оксидами и анионными солями d-металлов полимеры обладают необходимыми характеристиками для использования их в качестве электролитов, применяемых в химических источниках тока. Наличие ряда полезных свойств позволяет говорить о том, что такие вещества относятся к перспективным, полифункциональным материалам.

Знание свойств таких систем и процессов, влияющих на появление и исчезновение указанных свойств, является одной из основных предпосылок, от которых зависит возможность практического использования материалов. Структура и строение полимерно-солевого комплекса, и как следствие, свойства материалов на основе полимерно-солевых композиций (ПСК), напрямую зависят от фазовых соотношений. С другой стороны, механическое, термическое или какое либо иное воздействие может привести к изменению строения комплекса и свойств материала. Управление состоянием и структурой комплекса, используемой в качестве прекурсора для синтеза, дает возможность контролировать свойства конечного сложного оксида. Использование ПСК как сенсорных материалов также сильно зависит от их предыстории. На состояние ПСК влияет не только само внешнее воздействие, но и его характер, интенсивность, длительность, периодичность и другие параметры. Поэтому важна систематизация данных взаимосвязи внешних воздействий и отклика динамичных ПСК.

Работа выполнена в рамках плановых исследований Отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики УрГУ, тема ЕЗН 2.54.03 «Физико-химические основы создания новых полифункциональных гибридных и композитных материалов». Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 02-03-32777 и 07-03-00362), Минобразованием России (грант А 03-2.11-853), НОЦ «Перспективные материалы» - CRDF (проекты REC-005 и ЕК-005-Х1).

Цель и задачи работы

Основной целью настоящей работы было изучение фазовых соотношений и систематизация знаний о ПСК. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

I. Изучить фазовые соотношения в ПСК на основе водорастворимых неионогенных полимеров в системах поливинилпирролидон (ПВП) – гептамолибдат аммония (ГМА)– вода, ПВП – додекавольфрамат аммония (ДВА) – вода, ПВП – метаванадат аммония (МВА) – вода.

II. Провести моделирование строения ПСК методами молекулярной механики, математического моделирования и численного расчета. Провести моделирование возможности неоднородного распределения компонентов в системе.

III. Исследовать фотохимические реакции, протекающие в изучаемых ПСК с различными по природе компонентами. Кроме того, провести подробные фотохимические исследования в системе ПВП – ГМА – вода. Изучить реакции фотокаталитического окисления органических и неорганических соединений с использованием гомогенных и гетерогенных (иммобилизованных) катализаторов на основе ПСК.

IV. Исследовать возможность создания мембранных ионоселективных электродов, чувствительных к кислородсодержащим ионам молибдена, вольфрама, ванадия. Изучить свойства этих электродов в зависимости от таких параметров как содержание в них солевого компонента, кислотности среды, наличия мешающих ионов.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование фазовых равновесий в системах ПВП – ГМА – вода, ПВП – ДВА – вода, ПВП – МВА – вода и построены диаграммы фазового состояния. Определены области существования гомогенных фаз и гетерогенных смесей.

В системах, включающих ГМА, обнаружено наличие жидкостного расслоения с нижней критической точкой на 2 фазы. Построено политермическое сечение диаграммы фазового состояния в системе ПВС – ГМА – вода.

Доказано образование комплекса с переносом заряда в системах с ПВП. Проведено моделирование структуры ПСК на примере системы ПВС – ГМА – вода. Определены условия реализации однородного и неоднородного распределения полианионов по полимерным цепям и вдоль одной цепи.

Изучены реакции фотохимического восстановления и обратного окисления ионов металла методами спектрофотометрии и потенциометрии. Обнаружена возможность протекания отмеченных реакций в колебательном режиме. Разработаны теоретические представления о механизме изучаемых процессов.

Обнаружено явление термохимического генерирования зарядов в пленках поливинилового спирта, содержащих неорганические соли. Выдвинута гипотеза о том, что генерированию зарядов способствует удаление из пленок летучих веществ. Оценена плотность зарядов.

Практическая ценность работы

Фундаментальные результаты, полученные в данной работе, позволяют лучше понять процессы, происходящие в ПСК и предсказывать свойства материалов на основе ПСК. Знание фазовых диаграмм ПСК дает возможность подобрать оптимальные условия для приготовления прекурсоров с необходимыми характеристиками при синтезе сложноксидных материалов.

Разработаны ионочувствительные электроды с мембранами на основе изучаемых полимерно-солевых композиций. Определены оптимальные условия изготовления электродов и их эксплуатации. Изучена селективность мембран по отношению к родственным полианионам. Показана возможность практического использования изготовленных электродов в варианте потенциометрического титрования. Подана заявка на патент по ионочувствительным электродам и способам их изготовления

Показана возможность использования ПСК в качестве управляемых окислительных катализаторов работающих в мягких условиях. Изучена кинетика реакций фотокаталитического окисления α -пинена с использованием катализаторов на основе ПСК. Показана возможность многократного использования композиции.

На защиту выносятся

Диаграммы фазового состояния систем ПВП – ГМА – вода, ПВП – ДВА – вода, ПВП – МВА – вода.

Наличие жидкостного расслоения с нижней критической точкой в системах включающих ГМА.

Образование в изучаемых системах полимерно-солевого комплекса и теоретическая модель его строения.

Данные о протекании ранее неизвестных фотохимических реакций и механизм, описывающий возможность реализации колебательного процесса.

Возможность создания ионочувствительных электродов с мембранами на основе изучаемых ПСК.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VIII международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Иваново, 2001; Европейском конгрессе “Materials Week 2002”, Мюнхен, Германия, 2002 (European Congress “Materials Week 2002”. Munich, Germany, 2002); II семинаре СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”, Екатеринбург, 2002; Всероссийской заочной конференции “Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях”, Тверь, 2003; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003; IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес, Россия, 2004; Всероссийской заочной конференции “Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях”, Тверь, 2004; V Всероссийской конференции “Керамика и композиционные материалы”, Сыктывкар, 2004; 3 Международном Симпозиуме “Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур”, Казань, Россия, 2004 (3 Intern. Symp. “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”, Kazan, Russia, 2004); Девятой международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах”, Кемерово, 2004; Российской научно-практической конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии”, Томск, 2004; Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004” и IV семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 2004; 10-м международном семинаре по соединениям включения, Казань, 2005 (X-th International seminar on inclusion compounds (ISIC-10), Kazan, Russia, 2005); XV Международная конференция по химической термодинамике, Москва, 2005; VI межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Нерюнгри, 2005; VI Семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 2006; Общероссийской с международным участием научной конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии”, Томск, 2007; 3-th International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application”, Novosibirsk, Russia, 2007; XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) X International Conference on the Problem of Solvation and Complex Formation in Solutions. Suzdal, June 1-6 2007.

Публикации

По материалам работы было опубликовано 10 статей в журналах и 24 тезиса докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего 99 библиографических ссылок. Материал изложен на 141 странице, работа содержит 10 таблиц, 45 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, практическая значимость работы, описаны изучаемые объекты. Определены основные цели работы.

В первой главе проанализированы литературные данные по состоянию ионов изучаемых солей в растворе, описана структура наиболее устойчивых форм

полиоксометаллатов, даны характеристики полимеров и полимерно-солевых композиций (ПСК).

Во второй главе конкретизированы задачи исследования.

В третьей главе описаны исходные материалы и методики исследований, применяемые в данной работе.

Растворы ПСК готовили одним из следующих способов: смешение готовых растворов полимера и соли; растворение полимера в готовом растворе соли; растворение соли в готовом растворе полимера; совместное растворение полимера и соли.

Изучение фазовых равновесий и построение диаграмм состояния проводили методом точек помутнения, разработанным В.Ф. Алексеевым. В наших экспериментах метод использовали в первоначальном варианте для изучения политермических сечений фазовых диаграмм. Для построения изотермического сечения фазовых диаграмм состояния, был использован метод Алексеева в варианте изотермического титрования водой. Было приготовлено 9 растворов с разными концентрациями, причём соотношение полимер – соль изменялось от 1:9 до 9:1.

Измерение показателя преломления проводили на рефрактометре ИРФ-454БМ. Погрешность метода составляет $\pm 0,0005$.

Измерение плотности проводили с использованием набора ареометров общего назначения с различным диапазоном шкалы. Общий диапазон измеряемых плотностей был от $1,000 \text{ г/см}^3$ до $1,240 \text{ г/см}^3$. Погрешность метода составляет $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$.

Измерение вязкости проводили методом Стокса. Данный метод заключается в измерении времени падения шарика. Вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{2 \cdot r^2 (\rho - \rho_0) \cdot g}{9 \cdot v},$$

где η – динамическая вязкость раствора, g , ρ и v – радиус, плотность и скорость падения шарика, ρ_0 – плотность раствора.

Фотовосстановление ионов d-металла в комплексах изучали с применением в качестве источника ультрафиолетового излучения лампы HGOK-125W (Венгрия). Облучение образцов лампой проводили с расстояния 4,5 см в стандартных фотометрических кюветах из оптического стекла (комплект спектрофотометра SPECOL-11, Carl Zeiss, Jena) с толщиной слоя 1 см; в этих же кюветах осуществляли фотометрирование. Температуру контролировали с помощью термометра.

Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре SPECOL-11 относительно дистиллированной воды. Измерения проводили на длинах волн, соответствующих максимумам полос поглощения образующихся комплексов.

Исследование каталитической активности образцов в реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (каталитическая утка) с двумя отделениями, позволяющими сохранять отдельные компоненты реакционной среды (субстрат и катализатор) без смешения вплоть до окончания подготовительных операций. UV-облучение проводили лампой HGOK-125. Анализ проб осуществлялся на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8мд с детектором по теплопроводности и металлической хроматографической колонкой 3 м / 1,5 мм. Все первоначальные кинетические данные с порядком реакции отличным от нуля в упрощенном варианте обрабатывались по уравнению псевдопервого порядка $C_t = C_0 \cdot \exp(-kt)$ (1), где C_0 и C_t начальная и текущая концентрация кислорода соответственно, а k является константой реакции.

Измерение фотоиндуцированной разности потенциалов Pt-электродов проводили методом прямой потенциометрии с использованием вольтметра В2-38. В две пробирки помещали раствор изучаемой ПСК. Растворы соединяли платиновой проволокой. Один из растворов экранировали от UV-излучения. Облучение проводили с помощью лампы HGOK-125W. Ячейки термостатировали при 0°C.

Изучение мембран ионочувствительных электродов на основе ПСК. Измерение потенциала электродов проводили методами прямой потенциометрии и потенциометрического титрования на нановольтметре В2-38 относительно стандартного хлоридсеребряного электрода.

Измерение энтальпии комплексообразования проводили на калориметре типа Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см³) в изотермических условиях при 298 К. Предварительно подготовленные порошки ПСК помещали в ампулы и сушили под вакуумом. По достижении постоянной массы, ампулы с образцами запаивали, помещали в калориметр, в котором их по очереди разбивали. Порошки растворялись в воде с некоторым тепловым эффектом. Расчет энтальпии проводили по термодинамическому циклу.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментов и их обсуждение.

Система ГМА – ПВП – вода

Методом Алексеева были построены диаграммы состояния полимерно-солевых композиций с поливинилпирролидоном. На рисунке 1 приведено изотермическое сечение диаграммы фазового состояния при температуре 23±2 °С и проекция линии фазового разделения при 70 °С. Визуально было обнаружено образование не двух, как с ПВС, а одного поля гомогенных растворов (на диаграммах состояния обозначена 1). Присутствуют также двухфазные области 2 и 3, в которых гомогенный раствор, обогащенный соответственно водой и полимером, сосуществует с кристаллами соли. Также общим с ранее изученными системами было наличие трехфазной области 5 и предполагаемой области твердых растворов на основе структуры соли 6. Характерным отличием является наличие на диаграмме состояния области 4, области жидкостного расслоения с нижней критической температурой. При понижении температуры ниже 15 °С часть образцов, являвшихся при комнатной температуре гетерогенными, претерпевали изменения в фазовом составе; образовывался гомогенный раствор.

Анализ аморфных фаз после замораживания в жидком азоте и механического разделения показал, что верхняя фаза является раствором на основе поливинилпирролидона, а нижняя – на основе воды. Данные представлены в таблице 1.

На рис. 2 приведена схема политермического сечения диаграммы, изображенной на рис. 1 по линии АБ. Литеры Р и К относятся к процессу аморфного расслоения и процессу кристаллизации соли соответственно. Перекрывание линии кристаллизации соли и линии аморфного расслоения создает области сосуществования различных фаз при различных температурах. При различных температурах в системе возможно сочетание в системе различного набора фазовых полей.

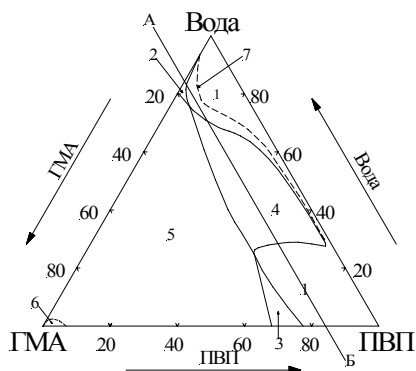


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы поливинилпирролидон – гептамолибдат аммония – вода: 1 – область существования гомогенной фазы; 2 и 3 – области сосуществования кристаллов соли с гомогенным раствором, обогащенным водой и полимером соответственно; 4 – область аморфного расслоения системы на два раствора; 5 – трёхфазная область; 6 – гипотетическая область существования твердых растворов на основе структуры ГМА; 7 – граница устойчивости гомогенной фазы при температуре 70°C.

Таблица 1

Данные анализа состава сосуществующих жидких фаз

Содержание соли в исходном образце, масс. %	Анализируемая фаза	Содержание компонентов, масс. %		
		Вода	Соль в расчете на $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Полимер
16	Н	72.11	19.04	8.89
	В	66.73	15.83	17.44
17	Н	71.34	21.91	6.75
	В	65.66	14.82	19.52
18	Н	69.05	24.06	6.89
	В	64.03	13.63	22.34
19	Н	69.07	24.39	6.54
	В	58.30	14.21	27.49

Содержание полимера в исходных образцах 12 масс. %.

Н – нижний слой; В – верхний слой.

Были изучены зависимости показателя преломления n_d от концентрации полимера при постоянном содержании соли и от концентрации соли при постоянном содержании полимера. На рис. 3 приведены зависимости n_d от концентрации. Вблизи границы гомогенной области, показатель преломления испытывает скачкообразные изменения. В таблице 2 приведены концентрационные границы существования гомогенных полимерно-солевых растворов, определенные различными методами

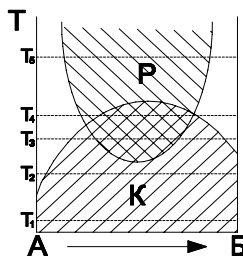


Рис. 2. Схема сечения АБ, изображенного на рис. 1.

Обнаружено, что в изучаемой системе протекает фотохимическая реакция с восстановлением ионов молибдена. Окрашивание было достаточно интенсивным даже при облучении естественным освещением. Такое поведение системы позволяет с достаточной вероятностью предположить образование молекулярного комплекса с переносом заряда. Скорость фотохимической реакции в данной системе довольно сильно зависит от температуры, поскольку при нагревании растворов окрашивание происходило интенсивнее и быстрее. Эксперименты также показали, что восстановление молибдат-ионов является обратимым. Обратное окисление молибдена (V) в закрытой системе, вероятно, происходит за счет восстановления частично окисленного полимера. При больших концентрациях и глубоком восстановлении соли обратимость восстановленного состояния молибдена является частичной. В открытой системе реокисление молибдена происходит за счет кислорода воздуха. Реокисленные таким образом композиции сохраняют в дальнейшем способность участвовать в фотохимических реакциях. Следовательно, система проявляет чувствительность к парциальному давлению кислорода.

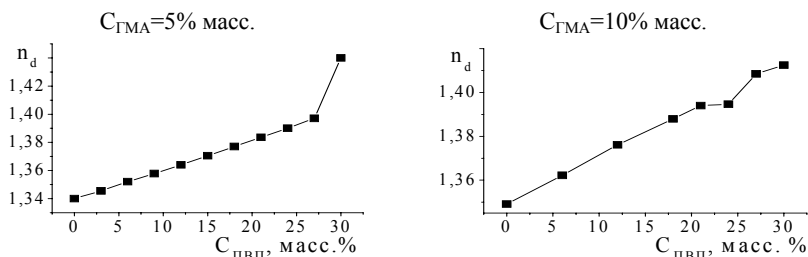


Рис. 3. Зависимости показателя преломления растворов ПСК от концентрации ПВП при содержании соли 5 и 10% масс.

Таблица 2

Концентрационные границы существования гомогенных
полимерно-солевых растворов

Концентрация фиксируемого компонента, масс. %	Содержание определяемого разными методами компонента, масс. %			
	Визуальный	Рефрактометрия	Денситометрия	Вискозиметрия
12 П	19 С	17 С	17 С	17 С
5 С	36 П	27 П	-	25 П
10 С	25 П	23 П	25 П	23 П

П, С – данные относятся соответственно к концентрации полимера и соли;
“ - ” – изменение характера концентрационной зависимости слабое.

Изучение систем ДВА – ПВП – вода и МВА – ПВП – вода.

Изотермические сечения диаграмм фазового состояния для систем с солями ванадата и вольфрамата (рис. 4 и рис. 6) имеют сходный вид, включающие область гомогенных растворов 1 и двухфазное поле 2, где наблюдается кристаллизация солевого компонента. Вследствие меньшей растворимости солей ванадия и вольфрама, по сравнению с гептамолибдатом аммония, сечение диаграмм этих систем упрощается, так как отсутствует поле аморфного расслоения. Высаливающий эффект по отношению к поливинилпирролидону у солей вольфрама и ванадия не

наблюдается даже при повышении температуры до точки кипения. Воздействие света на систему МВА – ПВП – вода приводит к расширению области гомогенных растворов (рис. 4б), аналогично другим ранее изученным системам [1, 2]. Значит, имеет место фотохимическая реакция с образованием молекулярного комплекса с переносом заряда, при этом растворимость ванадата аммония возрастает. О протекании фотохимических реакций в системе с ДВА можно судить по изменению показателя преломления.

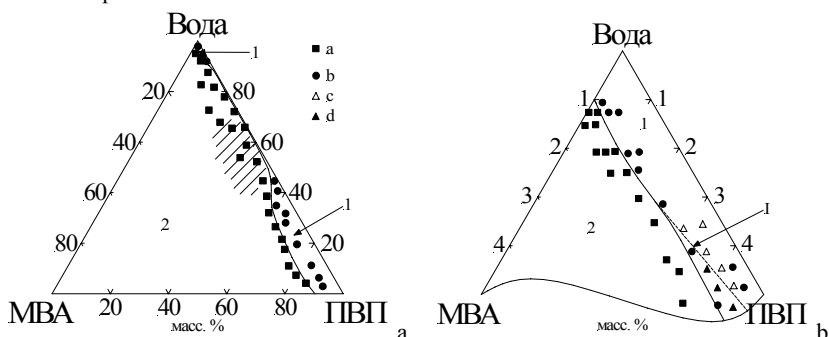


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы поливинилпирролидон – метаванадат аммония – вода (а) и ее фрагмент, область полимерно-солевых растворов на основе воды (б): 1 – область гомогенных растворов; 2 – гетерогенная область сосуществования фазы соли и раствора; I – граница области гомогенности в отсутствие воздействия света. а – составы гетерогенных образцов, б – гомогенных, с – гомогенных после выдержки в темноте, d – гетерогенных в отсутствие воздействия света. Заштрихована зона возникновения окрашенных осадков.

Система МВА – ПВП – вода обладает еще одной интересной особенностью. В системе, содержащей 30 – 50 масс. % ПВП и около 1 масс. % ванадата аммония, на свету наблюдается интенсивное химическое взаимодействие с выпадением бурозеленоватого осадка (рис. 4а). Впоследствии осадок темнеет, вплоть до черного. Вероятнее всего происходит сольволиз МВА. Образование соединений ванадия с промежуточной степенью окисления происходит и в композициях с поливиниловым спиртом, приготовленных в виде пленки.

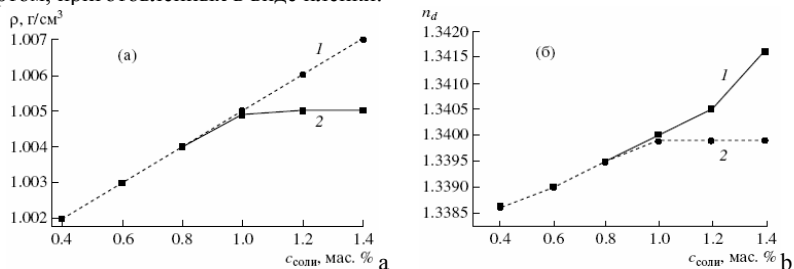


Рис. 5. Зависимость плотности (а) и показателя преломления (б) от концентрации ванадата аммония при содержании ПВП в растворе 1 масс. %: 1 – измерение через 1 сутки после приготовления растворов, 2 – через 7 суток.

Рентгенофазовый анализ промытых и высушенных осадков показал присутствие соединений типа $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ или $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{16}$ [3,4]. Гравиметрический анализ показал, что осадок гигроскопичен, что характерно для соединений ванадия с более низкими степенями окисления.

Зависимости плотности и показателя преломления системы ПВП – МВА – вода изображены на рис. 5. На графиках четко виден излом на границе области гомогенности. При этом, чтобы достичь устойчивого состояния требуется некоторое время. В данном случае оно составило 7 суток.

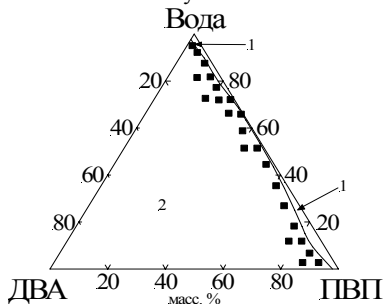


Рис. 6. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы поливинилпирролидон – додекавольфрамат аммония – вода: 1 – область гомогенных растворов; 2 – гетерогенная область сосуществования фазы соли и раствора.

Фазовые превращения в системах ПВС – ГМА – вода и ПВП – ГМА – вода.

В ходе работы было обнаружено высаливающее действие ГМА на водные растворы ПВС. При добавлении соли происходит снижение температуры нижней критической точки расслоения системы [5, 6, 7, 8]. Сечение было выбрано таким образом, что переменной координатой является содержание соли в квазибинарной системе соль – (вода:ПВС=1:1). Получившаяся диаграмма изображена на рис. 7.

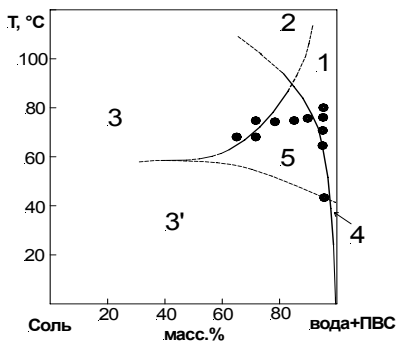


Рис. 7. Фрагмент сечения диаграммы ПВС – ГМА – вода.

На диаграмме можно выделить следующие поля: область гомогенных растворов 1, область сосуществования двух жидких растворов 2, трехфазная область 3, область сосуществования жидкого раствора на основе воды и геля на основе поливинилового спирта 4, область сосуществования жидкого раствора и кристаллов соли 5 и трехфазная область 3' где раствор на основе полимера переходит в гелеобразное

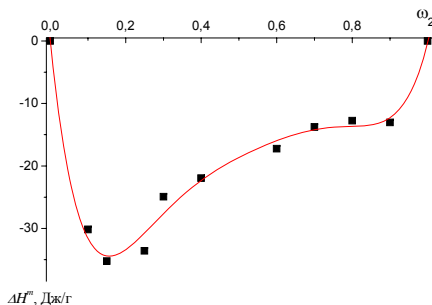


Рис. 8. Энтальпия смешения ПВП с ГМА при 298 К в зависимости от содержания соли в пленке.

состояние. Так как содержание ПВС составляло свыше 30 %, при комнатной температуре образцы находились в гелеобразном состоянии. При повышении температуры происходило разрушение геля. Дальнейшее нагревание приводило к появлению второй жидкой фазы, причем, чем больше содержание ГМА, тем ниже температура аморфного расслоения. При более высокой температуре наблюдается растворение кристаллов. При сравнении рис. 2 и рис. 7 можно видеть, что в данной системе реализуются ситуации T_2 , T_3 и T_4 . Однако в данной системе имеется одно существенное отличие от систем с ПВП: присутствие на диаграмме еще одной линии граничной растворимости воды в полимере, носящей характер аморфного расслоения с ВКТР, – линия гелеобразования, которая разделяет области 5 и 3'.

Таким образом, изучены фазовые соотношения в ПСК на основе ПВС и ПВП и кислородсодержащих солей Mo, W и V. Обнаружены концентрационные области существования гомогенных и гетерогенных (двух и трехфазные поля) систем. Обнаружено, что высаливание полимера в системах с ГМА носит характер аморфного расслоения с нижней критической температурой.

Взаимодействие между компонентами ПСК

Калориметрическим методом изучены тепловые эффекты комплексообразования на примере системы ПВП – ГМА. Эксперименты показали, что взаимодействие компонентов сопровождается сильным экзотермическим эффектом (рис. 8). Как и в системе с ПВС, нелинейная область простирается за пределы гомогенных растворов: ω_2 равно 25% и 6% для ПВП и ПВС соответственно. Это согласуется с предположением о метастабильном состоянии сухих полимерно-солевых образцов.

В области высоких концентраций соли наблюдался достаточно значительный рост энтальпии смешения. Такое поведение, вероятно, вызвано тем, что макромолекула полимера сорбируется на кристаллах ГМА. Данное предположение представляется логичным, учитывая тот факт, что соль, закристаллизовавшаяся в матрице полимера, способна к фотохимическим реакциям.

Таким образом, калориметрическим методом подтверждено образование комплекса между поливинилипирролидоном и ГМА. Предполагаемый тип связей в нем – водородные и межмолекулярные.

Строение полимерно-солевого комплекса

В данной работе изучение строения ПСК проводили двумя способами: во-первых, моделированием взаимного расположения фрагментов полимерной цепи и полианионов соли, и во-вторых, моделированием распределения полианионов между полимерными цепями и вдоль одной цепи.

Взаимное расположение полианионов и полимерных цепей

Взаимное расположение полианиона и полимерной цепи определяется межмолекулярным взаимодействием функциональных групп полимера с данным ионом. Моделирование расположения проводили с использованием программного пакета ChemOffice.

На первом этапе были созданы объемные модели фрагмента ПВС и полианиона ГМА. В результате получена модель иона ГМА, параметры которой, такие как заряд, расстояния Mo – O, соответствовали литературным данным [9].

При моделировании их взаимного расположения были использованы различные исходные состояния: полимерная цепь была либо абсолютно выпрямлена, либо свернута в статистический клубок, либо просто изогнута. Также изменялось начальное положение аниона по отношению к полимеру. Поиск устойчивого

состояния производили методом молекулярной механики (минимизации энергии системы), алгоритмы которой заложены в используемом программном пакете.

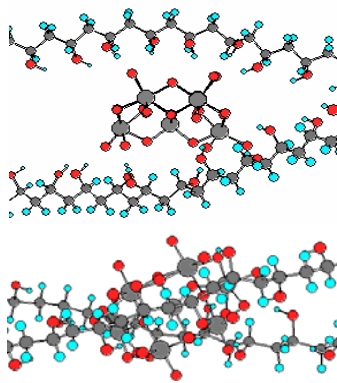


Рис. 9. Одно из возможных устойчивых состояний ПСК на примере системы ПВС – ГМА – вода. (в двух проекциях)

На рис. 9 изображено взаимное расположение компонентов ПСК, максимально приближенное к равновесному. В результате установлено, что фрагментам цепи, участвующим в комплексообразовании, выгодно частично распрямиться и образовать двойную спираль вокруг полианиона. При моделировании показано, что комплекс является более устойчивым, если полианион находится между двух фрагментов цепи полимера. Можно предположить, что такое строение будет сохраняться при дальнейшей эволюции системы: фотоиницированный перенос электрона с образованием комплекса с переносом заряда, и дальнейшее преобразование супрамолекулярных взаимодействий в химическую связь С – О – Мо.

Распределение полимера и полианиона внутри комплекса

При образовании полимерно-солевого комплекса возникает локальная наведенная жесткость полимерной цепи. Это облегчает сорбцию полианионов на развернувшейся участке макромолекулы. В результате возможно неравномерное распределение компонентов системы между собой при комплексообразовании, а также неравномерное распределение ионов соли вдоль макромолекулы полимера. Для моделирования вышеуказанных вариантов распределения компонентов с ПСК была разработана следующая математическая модель.

Полианионы ГМА в первом приближении рассматривали как вытянутые частицы длиной l_c , а полимерные макромолекулы – протяженными гибкими веревками длиной l_p . Соответственно, объем каждой частицы составлял v_c и v_p для иона соли и молекулы ПВС. При смешении некоторых количеств полимерных цепей c_0 и полианионов n_0 компоненты взаимодействуют между собой с энергиями u_{cp} и u_{cc} между полимером и полианионом и между двумя полианионами соответственно. На каждой макромолекуле полимера может быть лишь ограниченное количество активных центров N (посадочных мест), способных образовать супрамолекулярный комплекс. Если с макромолекулой образовал комплекс хотя бы один полианион, то такая полимерная цепь считается занятой, и доля таких цепей равна y_1 . Долю полианионов, не участвующих в комплексообразовании, обозначим x_1 .

Энергию системы, отнесенную к кТ, можно выразить формулой:

$$f = F/kT = U - S,$$

где U и S – безразмерные внутренняя энергия и энтропия системы, выраженные в кТ, соответственно. Для разбавленных растворов взаимодействием полимерных цепей и взаимодействием свободных полианионов между собой можно пренебречь. При таких исходных предпосылках значение энтропии будет выражаться формулой:

$$S = -n_1 \ln \frac{n_0 v_c}{e} - c_0 \ln \frac{c_0 v_c}{e} + \ln \frac{c_0!}{c_1! c_2!} + \ln \frac{(c_2 N)!}{n_2! (c_2 N - n_2)!},$$

где e – основание натурального логарифма. В этой формуле первые два слагаемых относятся к энтропии идеальных газов свободных полианионов и незанятых полимерных макромолекул, соответственно. Последние два слагаемых являются комбинаторными одночленами. Они отвечают за распределение c_0 полимерных цепей на c_1 свободных и c_2 занятых полианионами и распределение n_2 связанных полианионов по $c_2 N$ позициям.

Энергию U , отнесенную к kT , можно представить в виде суммы энергии взаимодействия полианионов с макромолекулами U_{cp} и энергии взаимодействия между полианионами, присоединенными к цепи полимера U_{cc} . Для данного моделирования значение энергий удобнее будет выразить так:

$$U_{cp} = -c_0 \frac{n_0}{c_0} x_2 y_p \varphi_p u_{cp} \quad \text{и} \quad U_{cc} = -c_0 \left(\frac{n_0}{c_0} \right)^2 \frac{x_2^2 l_c}{y L_p} u_{cc},$$

где $\varphi_p = c_0 v_p$ – объемная доля полимера в системе, v_p – объем макромолекулы, u_{cp} и u_{cc} – безразмерные энергии связи полимера и полианиона и связи между двумя полианионами соответственно.

Комбинируя приведенные уравнения получаем:

$$f = c_0 \left[x_1 \frac{n_0}{c_0} \ln \frac{x_1 \varphi_c}{e} + y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2 + y_1 N \left(\frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{y_1 N} \ln \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{y_1 N} + \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{y_1 N} \right) \ln \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{y_1 N} \right) \right) - \left(- \frac{n_0}{c_0} x_2 y_1 \varphi_p u_{cp} + \left(\frac{n_0}{c_0} \right)^2 \frac{x_2^2 l_c}{y_1 L_p} u_{cc} \right) \right].$$

Расчетная программа была создана совместно с сотрудниками каф. математической физики Зубаревым А.Ю., Искаковой Л.Ю., Бубликом И.В. Программа была составлена в среде программного пакета MathCad.

Расчет показал, что на характер распределения компонентов в системе основное влияние оказывает энергия взаимодействия двух полианионов между собой. На рис. 10 приведены зависимости долей занятых полимерных цепей и свободных полианионов от энергии взаимодействия полианионов. Из приведенных графиков (рис. 10а, б), $N=1000$, видно, что при энергии взаимодействия U_{cc} порядка $5,6 \pm 6$ кТ происходит резкое изменение состояния системы: появляется значительное количество свободных полианионов и несколько уменьшается количество занятых полимерных цепей. При уменьшении количества посадочных мест, рис. 10с, $N=250$, переход в область неоднородного распределения полимера и соли происходит при меньших значениях U_{cc} . При этом также начинает проявляться влияние концентрации компонентов.

Неравномерное распределение ионов соли вдоль полимерной цепи, рис. 10д, не зависит от концентраций компонентов системы. Согласно расчетам расслоение полимерно-солевого комплекса, образованного на одной макромолекуле, на две фазы, одна из которых обладает более плотной упаковкой анионов, наблюдается при значениях энергии U_{cc} свыше 2 кТ. При приближении значения энергии к 4 кТ, доля плотной фазы стремится к 1, то есть все полианионы в комплексе конденсируются на одном участке полимерной цепи. Полученные выводы нашли экспериментальное подтверждение.

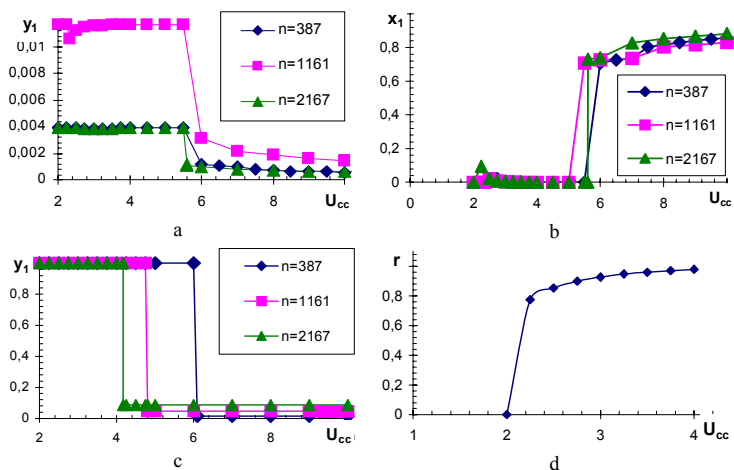


Рис. 10. Зависимости доли занятых полимерных цепей y_1 (а, с) и доли свободных полианионов x_1 (б) от энергии взаимодействия полианионов U_{cc} . Количество активных центров в а и б соответствует 1000 ед./цепь, с - 250 ед./цепь, d – доля полимерной цепи с большей плотностью ионов.

Фотохимические реакции

Супрамолекулярная система, первоначально образующаяся при смешении компонентов в жидкой фазе, способна к дальнейшим физико-химическим превращениям. Одной из таких реакций является фотоиницируемый перенос электрона с полимерной цепи на анион соли. При этом образуется комплекс с переносом заряда.

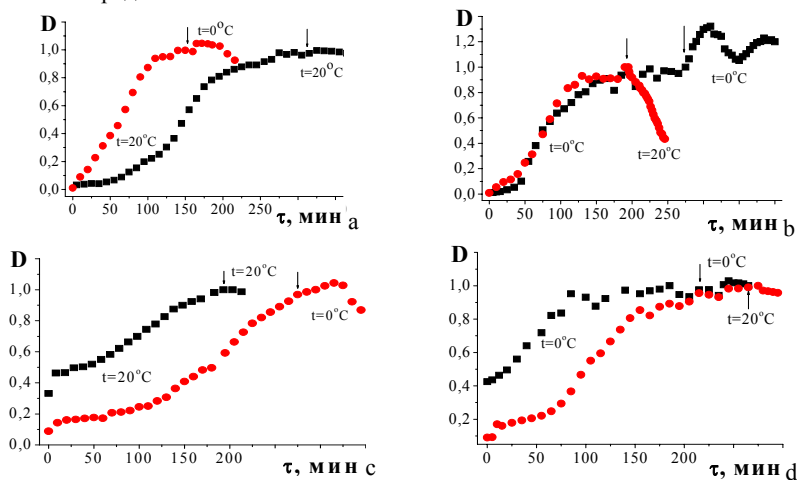


Рис. 11. Отнесенная оптическая плотность ПСК при различных температурных режимах фотовосстановления и реокисления молибдат-ионов. Молекулярная масса ПВС: а и б ≈ 15000 , с и д ≈ 50000 .

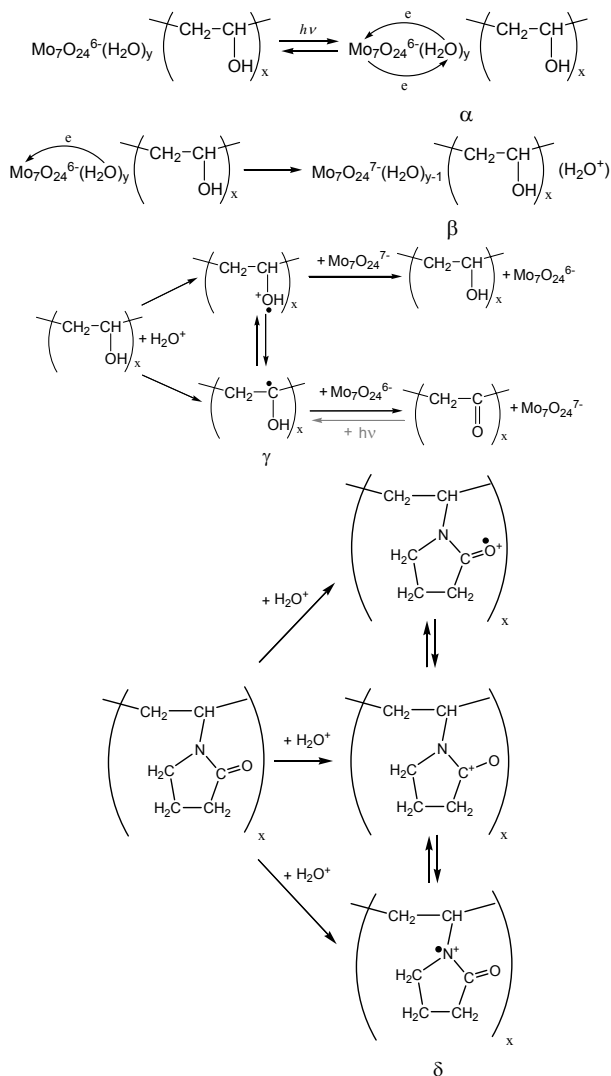


Рис. 12. Механизм фотохимического восстановления молибдена в ПСК с поливиниловым спиртом (α, β, γ) и с поливинилпирролидоном (δ).

На рис. 11 приведены зависимости приведенной оптической плотности ПСК от времени при фотохимическом восстановлении гептамолибдата ($\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5}$) и его реокисления ($\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$) в герметично запаянных кюветках. Под приведенной оптической плотностью понимается отношение измеренного значения к максимально достигнутому при облучении. Концентрация ГМА составляла 1 масс.%, а ПВС – 2 масс.%. Температуры обоих процессов варьировались 0°C или 20°C.

Анализ полученных зависимостей позволяет выделить несколько принципиальных моментов, характерных для изучаемых систем: если реокисление проходит при 0°C, то наблюдается увеличение оптической плотности; для системы, в которой облучение проводили при 0°C, после прекращения облучения наблюдается волнообразное изменение оптической плотности; система дает более быстрый отклик, если раньше подвергалась облучению.

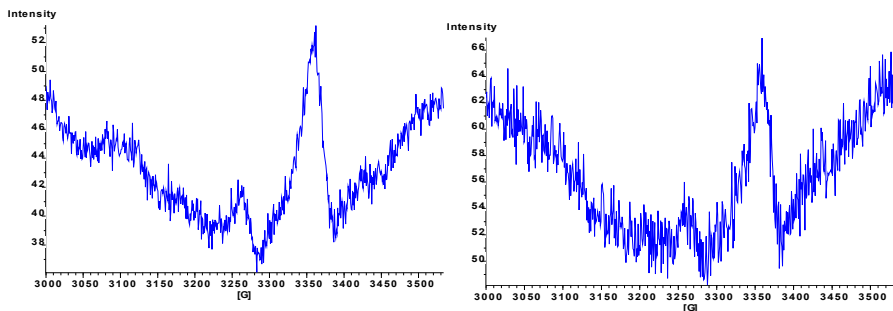


Рис. 13. ЭПР-спектры и время ультрафиолетового облучения полимерно-солевых пленок состава ГМА – ПВС.

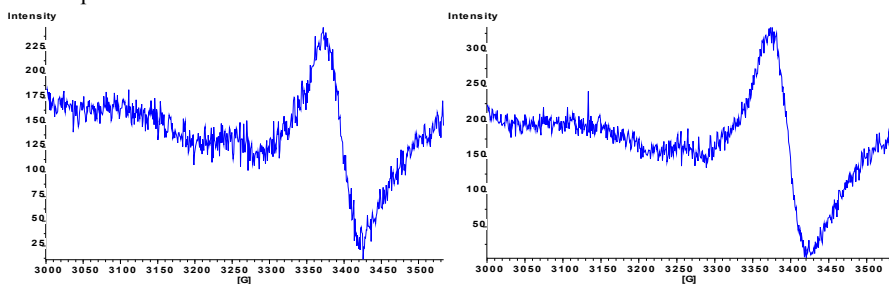


Рис. 14. ЭПР-спектры и время ультрафиолетового облучения полимерно-солевых пленок состава ГМА – ПВП

Для объяснения полученных результатов предложена следующая модель. При облучении происходит увеличение числа активированных комплексов без переноса заряда (α на рис. 12). При этом возможен обратный переход электрона с атома металла на ион H_2O^+ . Поглощенная при этом энергия излучения релаксируется в тепловую. Дальнейшая стабилизация $Mo(V)$ возможна, если ион H_2O^+ успеет выйти из ближайшей координационной сферы, переход электрона с полианиона обратно на катион воды окажется невозможен (β на рис. 12). Последующая релаксация системы может протекать по схеме γ (рис. 12) с образованием кетогрупп в полимерной цепи. Реакции с ПВП будут протекать по схожему механизму, с небольшим отличием в том, что стабилизация промежуточных ион-радикальных частиц на полимерной макромолекуле происходит в большей степени, вследствие более сложного строения функциональных групп полимера. Существование предполагаемых радикальных частиц представляется вполне возможным.

Ион-радикалы на полимерной макромолекуле обладают достаточной устойчивостью, для того, чтобы просуществовать в течение нескольких дней или недель (рис. 13, рис. 14).

Электрохимические свойства ПСК

Установлено существование фотоиндуцированной разности потенциалов (U_p). Соотношения активности восстановленной формы d-металла в защищенном от света и облучаемом растворе приведены в таблица 3. Используя значения практически достигаемых U_p (принимая эти значения за $U_{p\infty}$), оценили скорость фотохимической реакции накопления восстановленной формы полианиона соли. Константы скорости реакций для различных систем, вычисленные исходя из вышеназванного приближения, приведены в таблица 3.

Таблица 3

Соотношения активности восстановленной формы d-металла
в защищенном от света и облучаемом растворе.

Система	Концентрация соли, масс. %	Отношение активностей восстановленной формы d-металла в облучаемом и защищенном растворе	Средняя константа скорости накопления восстановленной формы d-металла, мин ⁻¹
ПВС – ГМА – вода	1	4,0	0,059±0,007
	2	16	
	3	30	
	4	46	
	5	62	
ПВП – ГМА – вода	2	1,8	0,088±0,008
	3	3,4	
	4	3,7	
	5	4,6	
ПВС – МВА – вода	0,25	70	0,038±0,005
	0,5	165	
	0,75	385	
ПВП – ДВА – вода	0,25	5,5	0,016±0,003
	0,5	8,4	
	0,75	20	

При измерении фотоиндуцированной разности потенциалов установлена хорошая корреляция с данными по фотохимическим реакциям, полученными спектрофотометрическим методом и описанными ранее. Использованный метод, как указано выше, позволил зафиксировать наличие колебательных процессов в полимерно-солевых системах, наблюдающихся в процессе облучения и после его прекращения.

Твердотельные электроды с мембранами на основе ПВС и ГМА

На рис. 15 приведены зависимости потенциалов электродов, мембраны которых были изготовлены тремя различными способами, относительно хлорсеребряного электрода. Все изготовленные электроды оказались чувствительны к концентрации гептамолибдат-ионов в растворе и показали линейную анионную функцию в интервалах концентраций от 0,0005 до 0,5 масс. %. Наклон функции составил 17 мВ/рС для мембраны на основе ПВП и 30-40 мВ/рС для мембран на основе ПВС.

Время установления стационарного значения потенциала составляет около 15 минут. На рис. 15 видно, что в области $pC = 3 \div 6$ при естественно установившемся pH электроды обладают линейной анионной функцией.

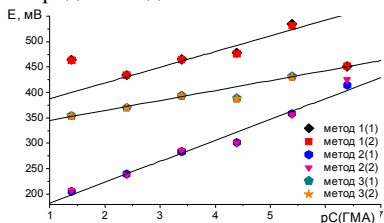


Рис. 15. Концентрационные зависимости потенциала мембран молибдатных электродов, полученных различными методами

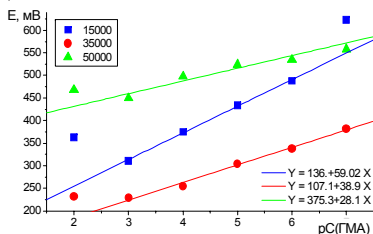


Рис. 16. Влияние молекулярной массы ПВС на потенциал электродов.

На рис. 16 приведены зависимости потенциала электродов от концентрации соли в растворе для мембран, изготовленных на основе ПВС различных молекулярных масс. Эксперименты показали, что электродная функция сохраняет линейность в той же области концентраций, однако наклон монотонно возрастает при уменьшении молекулярной массы полимера.

Растворы ГМА с естественно установившейся кислотностью обладают pH порядка $5,3 \div 5,4$. Значительное изменение кислотности раствора влияет на состояние гептамолибдат-ионов. При уменьшении pH происходит протонирование полиионов и увеличение степени конденсации соли, а при увеличении — наоборот депротонирование и диссоциация полианионов.

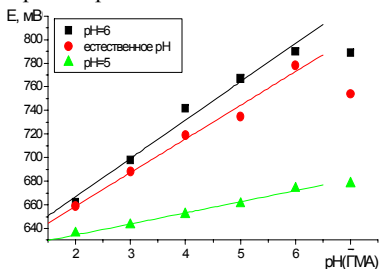


Рис. 17. Зависимость потенциала электродов от концентрации ГМА в растворах с pH близким к естественной.

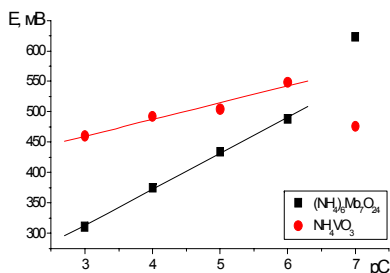


Рис. 18. Зависимость потенциала электрода с мембраной на основе ГМА от концентрации ванадат- и гептамолибдат-ионов

На рис. 17 показано влияние кислотности раствора на потенциал ионочувствительного электрода. Из приведенной зависимости видно, что при увеличении pH среды увеличивается наклон анионной функции, т.е. повышается чувствительность электрода. Уменьшение pH среды до значения 2 показало, что наклон электродной функции меняется на противоположный.

На рис. 18 представлены зависимости потенциала электрода с мембраной, содержащей иммобилизованные гептамолибдат-ионы, от концентрации солей ГМА или МВА. При естественно устанавливающимся pH в растворе ванадат-ионы существуют в виде более устойчивых три-, тетра- или декаванадатов. Такие ионы по

размерам сходны с параметрами полости в мембране, поэтому возможно образование двойного электрического слоя с участием полиоксованадатов. Из приведенной зависимости видно, что «молибдатный» электрод чувствителен к содержанию ванадия в растворе, а наклон функции в два раза меньше, чем для зависимости от содержания молибдена.

Периодическая проверка электродной функции показала, что со временем происходит изменение состояния мембраны. Некоторые из первоначально изготовленных электродов проявляли значительный разброс данных, но по прошествии времени, приобретали линейную функцию в области рС от 3 до 6 (рис. 19). Угол наклона при этом составил 25,8 мВ/рС.

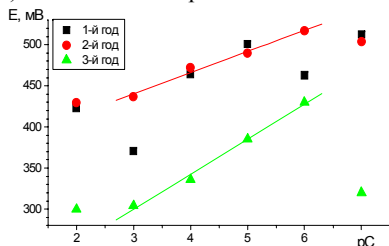


Рис. 19. Зависимость потенциала молибдатного электрода от концентрации гептамолибдат-ионов при различном времени хранения и эксплуатации.

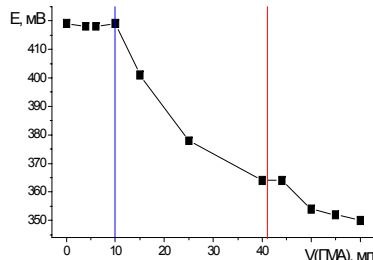


Рис. 20. Кривая потенциометрического титрования. Пунктиром обозначена граница области применимости электрода.

Одним из вариантов использования ионоселективных электродов является потенциометрическое определение концентрации компонентов в растворе. Анионные соли молибдена образуют малорастворимые соединения с ионами La^{3+} , соотношение осадка составляет $\text{La}:\text{Mo} = 3:1$ [10]. На рис. 20 приведена зависимость потенциала электрода в растворе соли La от объема добавленного раствора ГМА. На графике виден излом при соотношении компонентов соответствующим данным кондуктометрического титрования.

ПСК как катализатор окислительно-восстановительных реакций

Изучена возможность использования ПСК в качестве катализатора в окислительно-восстановительных реакциях на примере реакции окисления α -пинена. В таблице 4 приведены сравнительные данные по различным окислительным катализаторам.

Эксперименты показали, что повышение содержания в растворе ГМА и ПВС в два раза с 4,5% (каждого по массе) до 9 % ведет к увеличению удельной начальной скорости окисления только на ~20 %. В то же время облучение UV-лампой в течение двух часов реакционной массы, содержащей тот же образец (по 4,5% ГМА и ПВС), увеличивает удельную начальную скорость более чем на 90 %. При использовании образца катализатора с 9% ГМА и ПВС была показана возможность его использования во втором цикле без потери каталитической активности (табл. 4). Жидкий органический субстрат и раствор ПСК отделяли друг от друга.

Обнаружено увеличение потребления кислорода после прекращения облучения. Этот факт хорошо согласуется с результатами изучения фотохимических реакций.

Каталитическая активность водных растворов ПВС – ГМА
в реакции селективного окисления α -пинена

Катализатор	Мольн. Соотнош. α -пинен : р-тель : Ме	$-V_0$, моль/л•мин	$-V_{уд.}$	$-W_{пр.}$ • 10^6
ГМА(4,5%)+ПВС	1:0:0,0031	0,000063	0,67	0,075
ГМА(4,5%)+ПВС+UV	1:0:0,0031	0,00013	1,3	0,13
ГМА (9%) +ПВС	1:0:0,0063	0,000109	0,88	0,08
ГМА(9%)+ПВС*	1:0:0,0042	0,00013	0,99	0,11

*– катализатор был использован повторно; V_0 - начальная скорость; $V_{уд.}$ - удельная скорость в моль/л• мин•Ме; $W_{пр.}$ - приведенная скорость в $m^3(O_2)/(г\text{-}атом\text{ }Me \cdot \text{моль пинена} \cdot c)$.

В выбранных мягких условиях окисления α -пинена наблюдается по данным ГЖХ образование с хорошей селективностью вербенола и следовых количеств вербенона. Металлокомплексные катализаторы на полимерной основе при этом могут быть использованы неоднократно. Подтверждено предположение о наличии каталитической активности композиций на основе ПВС-ГМА и возможность управления каталитическим процессом под воздействием УФ-облучения.

Выводы

1. Изучены фазовые соотношения в системах ПВП – ГМА – вода, ПВП – МВА – вода, ПВП – ДВА – вода. Построены изотермические сечения диаграмм фазового состояния, на которых выделены области существования гомогенных фаз и гетерогенных смесей. Отмечено влияние фотохимических реакций на положение линий на диаграмме.

2. В системах ПВП – ГМА – вода и ПВС – ГМА – вода обнаружено наличие жидкостного расслоения с нижней критической точкой на фазы, обогащенные соответственно полимером и солью. Построено политермическое сечение в системе ПВС – ГМА – вода.

3. Калориметрическим методом доказано образование межмолекулярного комплекса между полимером и солью в системе ПВП – ГМА – вода.

4. Разработаны теоретические представления о строении полимерно-солевого комплекса. Наиболее вероятной является структура двойной спирали полимерных цепочек, между которыми располагается полианион соли. Определены условия реализации однородного и неоднородного распределения полианионов по полимерным цепям и вдоль одной цепочки. Определяющим фактором является энергия взаимодействия между полианионами (U_{cc}). При уменьшении количества активных центров, переход в область неоднородного распределения полимера и соли происходит при меньших значениях U_{cc} . Доля плотной фазы на одной макромолекуле возрастает с увеличением U_{cc} .

5. Изучены реакции фотохимического восстановления и обратного окисления ионов металла методами спектрофотометрии и потенциометрии. Обнаружена возможность протекания отмеченных реакций в колебательном режиме. Разработаны теоретические представления о механизме изучаемых процессов.

6. Показана возможность практического использования ПСК в качестве мембран для ионоселективных электродов и управляемых катализаторов окислительно-восстановительных реакций, работающих в мягких условиях.

Заключение

В работе установлен ряд новых закономерностей поведения полимерно-солевых композиций и их свойств. Это расширяет и углубляет знания в области изучения сложных гибридных систем, позволяет прогнозировать характеристики получаемых на основе ПСК материалов. Полученные результаты объясняют наблюдаемые в ПСК физико-химические явления, дают возможность их моделирования. Помимо фундаментальных, получены важные практические результаты, к числу которых относится разработка сенсорных и каталитических материалов. Подана заявка на патент по ионочувствительным электродам и способам их изготовления №2007126206/28(028521) от 09.07.2007. Таким образом, настоящая работа вносит существенный вклад в изучение и использование перспективных, гибридных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Результаты настоящей работы также способствовали возможности перехода на новую ступень исследований. Начато изучение ПСК, включающих более сложные полиоксометаллаты, например Mo132. Эти полиоксометаллаты образуют слоисто-каркасную структуру типа букибола из 132 атомов Mo[11,12]. В настоящее время обнаружены новые интересные свойства таких композиций. Например, при введении в полимерную пленку Mo132 способен обеспечивать эффект фото- и радиационной стабилизации полимера.

Список литературы

1. Остроушко А.А., Вилкова Н.В. // Журн.неорган.химии. 2001. Т.37. №8. С.1374.
2. Остроушко А.А., Решетникова Н.В. // Журн.неорган.химии. 2002. Т.47. №11. С.1896.
3. JCPDS-ICDD. 1995. 23-790.
4. JCPDS-ICDD. 1995. 23-31.
5. Тагер А.А., Аникеева А.А., Лирова Б.И. и др. // Высокомолекулярные соединения 1971. Т.13(А). №3. С.659.
6. Андреева В.М., Аникеева А.А., Лирова Б.И. и др. // Высокомолекулярные соединения 1973. Т.15(А). №8. С.1770.
7. Андреева В.М., Аникеева А.А., Тагер А.А. и др. // Высокомолекулярные соединения 1974. Т.16(Б). №4. С.227.
8. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров / Справочник. Киев: Наук. дум, 1987. 168 с.
9. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 232с.
10. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1989. Т.44. № 8. С. 1402.
11. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V.37. №24. p.p.3360-3363.
12. Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al. // Chem. Commun. 1999. p.p.927–928.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Система гептамолибдат аммония – поливинилпирролидон – вода // Ж. неорган. хим. 2003. Т.48. №4. С.655-660.
2. Остроушко А.А., Зубарев А.Ю., Бублик И.В., Сенников М.Ю., Исакова Л.Ю., Сафронов А.П. Моделирование и расчет процессов ассоциации кислородсодержащих полианионов и неионогенных полимеров // Ж. неорган. хим. 2004. Т.49. №7. С.1123-1128.
3. Меньшиков С.Ю., Сенников М.Ю., Романова Ю.В., Сычева Н.С., Остроушко А.А. Гомогенные и гетерогенизированные на полимере катализаторы в реакции кислородного окисления α -пинена // Ж. орган. химии. 2004. Т.40. Вып.6. С.830-833.

4. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. О фазовых превращениях в системе гептамолибдат аммония – поливиниловый спирт – вода // Ж. неорган. хим. 2005. Т.50. №2. С.322-328.
5. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Герасимова Е.Л. Электрохимические и электрофизические характеристики полимерно-солевых композиций на основе поливинилового спирта и гептамолибдата аммония // Ж. неорган. хим. 2005. Т.50. №3. 483-488.
6. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Термохимическое генерирование зарядов в полимерно-солевых пленках // Ж. неорган. хим. 2005. Т.50. №6. С.1013-1017.
7. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. Особенности фотохимических реакций в полимерно-солевых композициях, содержащих гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт // Ж. неорган. хим. 2005. Т.50. №7. С.1138-1142.
8. Лилеев А.С., Лященко А.К., Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Диэлектрические свойства водных растворов системы гептамолибдат аммония – поливиниловый спирт – вода // Ж. неорган. хим. Т.51. 2006. №4. С.714-719.
9. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. Фазовое состояние и физико-химические свойства систем, содержащих вольфрамат или ванадат аммония, поливинилпирролидон и воду // Ж. неорган. хим. 2007. Т.52. №2. С.296-300.

Опубликовано 24 тезиса и материала конференций, включая международные, наиболее важные приведены ниже:

1. Ostroushko A.A., Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Lyashenko A.K., Lileev A.S., Mikhalev D.S., Reshetnikova N.V., Sennikov M.Yu. Salt-polymeric compositions on the base of water-soluble nonionic polymers and oxygen-containing salts of molybdenum, tungsten, vanadium // Proceedings of European Congress "Materials Week 2002". Munich (Germany), 30 Sept.- 2 Oct. 2002. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 2003. F423. pp. 1-8.
2. Остроушко А.А., Лященко А.К., Лилеев А.С., Михалев Д.С., Решетникова Н.В., Сенников М.Ю. Изучение полимерно-солевых композиций, используемых для синтеза сложных оксидов // II семинар СО РАН – УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика", Екатеринбург, 24-26 сентября 2002. /Тез. докл./, С.156.
3. Остроушко А.А., Меньшиков С.Ю., Сенников М.Ю. Полимерно-солевые композиции на основе водорастворимых неионогенных полимеров // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сентября 2003г., Казань. Т.3, Секция В, С.328.
4. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., Zubarev A.Yu., Bublik I.V., Chernyh A.P. Structure and Properties of Complexes Based on Water-Soluble Polymers and Salts Mo, W, V // 3 Intern. Symp. "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". Program, Abstracts. Kazan, Russia, 20-24 Sept. 2004. Kazan: Kazan State University, 2004. p.141.
5. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., Zubarev A.Yu., Bublik I.V., Rogachevskikh O.S., Gerasimova E.L., Suslov E.A. Structure and properties of salt-polymeric nanocluster composition // X-th International seminar on inclusion compounds (ISIC-10). Program. Abstracts. List of participants. Kazan, Russia. September 18-22, 2005. SL-10. p.48.
6. Menshikov S.Yu., Sennikov M.Yu., Ostroushko A.A., Kovalyova E.G., Petrov L.A., Saloutin V.I. Comparison catalytic activity of supported and homogeneous catalysts in reaction of oxidation α -pinene and 2,3,6-trimethylphenole" Abstract the 3th International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, Russia, 2-4 July, 2007, Vol.2. P.70.
7. Ostroushko A.A., Fedin V.P., Tonkushina M.O., Sennikov M.Yu., Safronov A.P., Golub A.Ya., Artimov M.Yu., Grshegorshevskii K.V., Kornev M.Yu. Complexing and Properties of Systems Polymer – Mo132 // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). X International Conference on the Problem of Solvation and Complex Formation in Solutions. Suzdal, Juny 1-6 2007. Abstracts. V.II. 5/S-642.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, доктору химических наук, Остроушко Александру Александровичу за руководство, помощь, оказанную на всех этапах работы, терпение и понимание.

Автор благодарен Сафронову Александру Петровичу и Зуеву Андрею Юрьевичу за ценные советы и замечания, сделанные при оформлении диссертации.

Автор выражает благодарность и искреннюю признательность Меньшикову С.Ю., Зубареву А.Ю., Исаковой Л.Ю., Бублику И.В., Артемову М. Ю. за помощь в выполнении работы.

Отдельное большое спасибо моей супруге Решетниковой Н.В. за помощь и моральную поддержку.